



引文格式: 张建芳, 陈浩然, 伍江涵, 等. 萤石矿床成因研究方法与发展趋势[J]. 西北地质, 2024, 57(4): 98–113. DOI: 10.12401/j.nwg.2024055

Citation: ZHANG Jianfang, Chen Haoran, WU Jianghan, et al. Review on the Progress of Genetic Research Methods of Fluorite Deposits[J]. Northwestern Geology, 2024, 57(4): 98–113. DOI: 10.12401/j.nwg.2024055

## 萤石矿床成因研究方法与发展趋势

张建芳<sup>1</sup>, 陈浩然<sup>2</sup>, 伍江涵<sup>2</sup>, 王振<sup>1</sup>, 张琨仑<sup>1</sup>, 吕鹏瑞<sup>3</sup>, 曹华文<sup>2</sup>, 邹灏<sup>2,4,\*</sup>

(1. 浙江省地质院, 浙江 杭州 310007; 2. 成都理工大学地球与行星科学学院, 四川 成都 610059; 3. 中国地质调查局西安地质调查中心/西北地质科技创新中心, 陕西 西安 710119; 4. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610059)

**摘要:** 萤石是重要的战略性非金属矿产, 深化其成因理论的研究至关重要。笔者对萤石矿床成因研究方法的进展进行综述, 以期促进国内萤石矿床成因的深入研究, 助力新一轮找矿突破战略行动。在对全球和中国的萤石矿床分布特征和成因类型进行归纳总结的基础上, 重点从流体包裹体、成矿流体和物质来源、成矿年代学等方面综述了目前的主要研究现状和进展。总结了萤石的流体包裹体组合和单个流体包裹体原位成分分析技术, 探讨了 H-O-Sr-Ca-Nd 同位素示踪物源, 讨论了原位微量稀土元素对成矿过程的精细刻画等。笔者认为应该重点使用原位分析技术对流体包裹体和萤石成分进行测试, 以更精细的刻画成矿流体组分的演化过程。萤石 Lu-Hf、U-Pb、Sm-Nd、(U-Th)/He 和裂变径迹年代学不仅对精确获得含萤石的矿床成矿年龄至关重要, 而且在矿产勘查中对矿床抬升剥蚀的正确认识也十分有必要。

**关键词:** 萤石; 成矿流体; 成矿年代学; LA-ICP-MS; 发展趋势

中图分类号: P578.3

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2024)04-0098-16

### Review on the Progress of Genetic Research Methods of Fluorite Deposits

ZHANG Jianfang<sup>1</sup>, Chen Haoran<sup>2</sup>, WU Jianghan<sup>2</sup>, WANG Zhen<sup>1</sup>, ZHANG Kunlun<sup>1</sup>,  
LÜ Pengrui<sup>3</sup>, CAO Huawen<sup>2</sup>, ZOU Hao<sup>2,4,\*</sup>

(1. Zhejiang Institute of Geosciences, Hangzhou 310007, Zhejiang, China; 2. College of Earth and Planet Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China; 3. Xi'an Center of China Geological Survey / Northwest China Center of Geosciences Innovation, Xi'an 710119, Shaanxi, China; 4. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China)

**Abstract:** Fluorite is a strategically important nonmetallic mineral, and the research on its genesis is of significant importance. This paper reviews the progress of genetic research methods in order to promote the in-depth study of the genesis of domestic fluorite deposits and make a contribution to a new round of prospecting breakthrough strategy. The distribution characteristics and genetic types of fluorite deposits worldwide and in China

收稿日期: 2024-05-02; 修回日期: 2024-06-03; 责任编辑: 曹佰迪

基金项目: 浙江省级基础性公益性战略性地质资金(省资 2023019), 国家自然科学基金(42272129), 四川省自然科学基金杰出青年科学基金(23NSFJQ0162)联合资助。

作者简介: 张建芳(1985-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事矿床成因和矿产勘查工作。E-mail: zhjianfang@126.com。

\* 通讯作者: 邹灏(1986-), 男, 博士, 教授, 主要从事矿物学、岩石学、矿床学的教学和科研工作。E-mail: zouhao@cdu.edu.cn。

are summarized. Furthermore, the current status and progress of the main research methods in fluid inclusions, ore-forming fluids and material sources, and ore-forming geochronology are reviewed. The fluid inclusion assemblage and *in situ* composition techniques of single fluid inclusion of fluorite are summarized, and the source of H-O-Sr-Ca-Nd isotope tracer and the fine reflection of *in situ* trace rare earth elements on the mineralization process are discussed. The author proposes that the *in situ* analysis technique should be employed to test the fluid inclusions and fluorite components, thereby enabling a more accurate description of the evolution process of ore-forming fluid components. The application of Lu-Hf, U-Pb, Sm-Nd, (U-Th)/He and fission track geochronology of fluorite is not only important for the accurate determination of the ore-forming age of fluorite-bearing deposits, but also necessary for the correct interpretation of deposit uplift and denudation in ore-forming exploration.

**Keywords:** fluorite; ore-forming fluid; metallogenic geochronology; LA-ICP-MS; Development trend

目前在自然界中已知的含氟矿物大约有 150 种, 萤石( $\text{CaF}_2$ )是工业上用于提炼 F 元素的主要矿物。萤石理论上 Ca 占 51.1%, F 占 48.9%(Hayes et al., 2017; 李敬等, 2019)。萤石属于不可再生资源, 在新能源和新材料等战略性新兴产业具有重要地位(裴秋明, 2018; 李育彪等, 2022; 王春连等, 2022)。作为最主要的氟原料供应者, 萤石被誉为“第二稀土”, 以氟化工为代表的战略性新兴产业日益受到世界各国的关注。中国、美国、欧盟和日本等国家和地区都将萤石(氟)列入了战略性或关键矿产资源清单(目录)(李育彪等, 2022; 张生辉等, 2022)。

萤石通常作为独立矿种的单一型矿床产出, 也在许多金属矿床(如 W-Sn、Pb-Zn-Ag、Fe-REE)和非金属矿床(如重晶石)中作为共伴生矿产(曹华文等, 2016; Pei et al., 2019; 方贵聪等, 2020)。萤石成矿环境复杂多样, 从浅成与热卤水有关的中-低温热液矿床到与岩浆热液有关的中-高温矿床中均能发育大量的萤石, 并能记录多数矿床的成矿物质来源、成矿过程与演化、矿床剥蚀等方面的重要地质信息(Pei et al., 2022; Heijlen et al., 2024; Lenoir et al., 2024)。对萤石开展详细研究, 不仅对单一型萤石矿床成因的认识有非常大的帮助, 也对与萤石共伴生的金属矿床成因研究具有重要价值。随着以原位微区分析为代表的测试技术的飞速发展(Zou et al., 2021), 萤石矿床成因的研究近年来取得了较大进展。笔者简要回顾了全球和中国萤石的主要分布特征和矿床成因类型的划分, 从萤石矿床成矿流体和物质来源、成矿年代学等方面入手, 对萤石矿床研究方法的现状和进展进行简要论述, 并分析了今后萤石矿床研究方法的发展趋势, 尤其关注萤石的原位地球化学含量、包裹体成分和萤石 Lu-Hf、U-Pb、Sm-Nd、(U-Th)/He 和

裂变径迹年代学等。本次研究以期促进国内萤石矿床成因的深入研究, 助力新一轮关键矿产的找矿突破行动。

## 1 萤石矿床分布特征和成因类型

根据美国地质调查局 2024 年公布的数据, 截至 2023 年底, 全球萤石储量为  $280 \times 10^6 \text{t}$ ; 其中墨西哥的萤石储量为  $68 \times 10^6 \text{t}$ , 中国的萤石储量( $67 \times 10^6 \text{t}$ )仅次于墨西哥, 居世界第二位, 南非和蒙古的萤石储量分别为  $41 \times 10^6 \text{t}$  和  $34 \times 10^6 \text{t}$ (USGS, 2024), 这 4 国储量合计占世界储量的 75%(图 1)。中国萤石矿床类型多样, 资源储量、产量、出口量均居世界前列(王吉平等, 2018; 陈军元等, 2021)。截至 2022 年, 中国萤石保有储量为  $85.92 \times 10^6 \text{t}$ (中华人民共和国自然资源部, 2023)。同世界萤石分布极度不均的特征类似, 中国萤石主要集中在浙江、湖南、江西和内蒙古等省区(图 2)(叶锡芳, 2014; 占岗乐等, 2021)。中国萤石资源贫矿多、富矿少; 单一型萤石矿床的数量较多, 但储量规模小, 伴生型萤石矿床储量大, 但品位低且综合利用水平普遍不高(方乙等, 2014; 裴秋明等, 2016; 刘秋颖, 2023)。

Hayes 等(2017)根据全球萤石矿床的构造背景和与岩浆岩的关系, 划分出 7 类热液萤石矿床(包括一个亚类)。①碳酸岩相关的; ②碱性侵入岩相关的; ③碱性火山岩相关的; ④密西西比河谷型, 以及一个与盐相关的碳酸盐岩赋矿的亚类; ⑤高分异花岗岩相关的; ⑥亚碱性火山岩相关的; ⑦与凝灰岩状湖泊沉积物整合的萤石矿床(图 3)。第 8 类是非热液沉积的在土壤和风化区的残坡积萤石矿床。一般而言, 与高分异花岗岩相关的萤石矿床比与碳酸盐岩相关的萤石矿床储量更大, 但是品位更低。

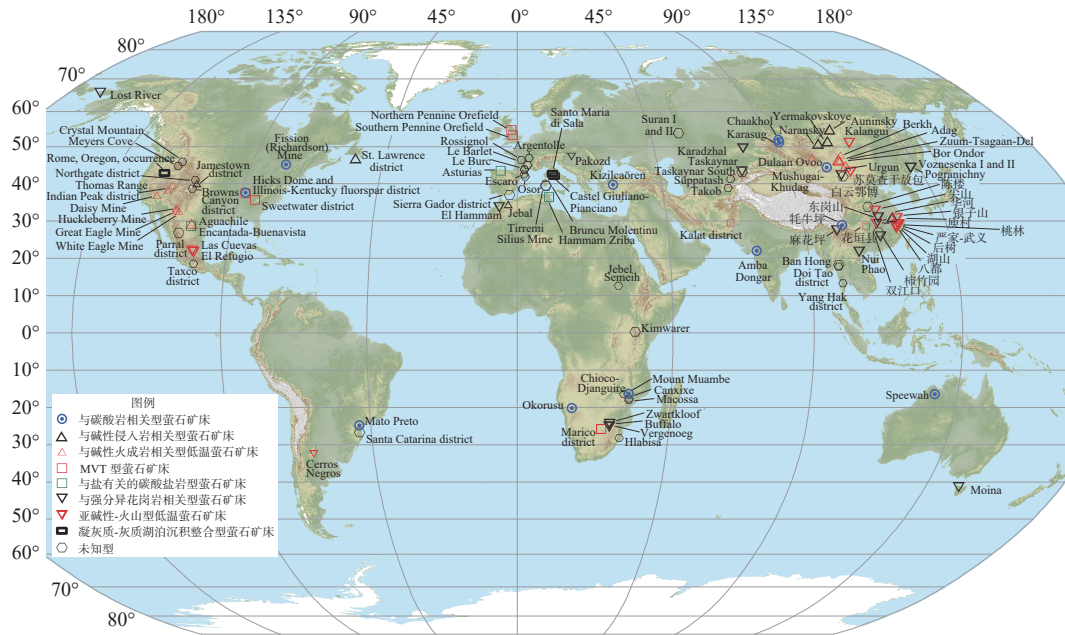


图1 全球主要萤石矿床分布图 (Hayes et al., 2017)

Fig. 1 Distribution map of major fluorite deposits around the world

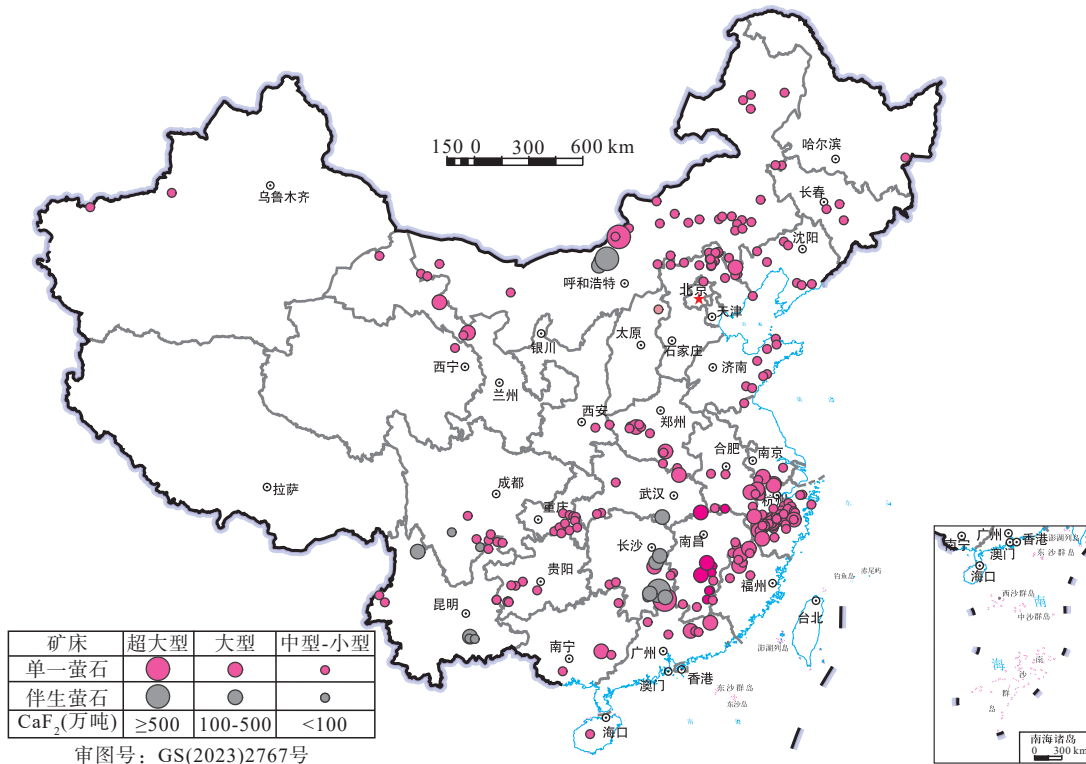
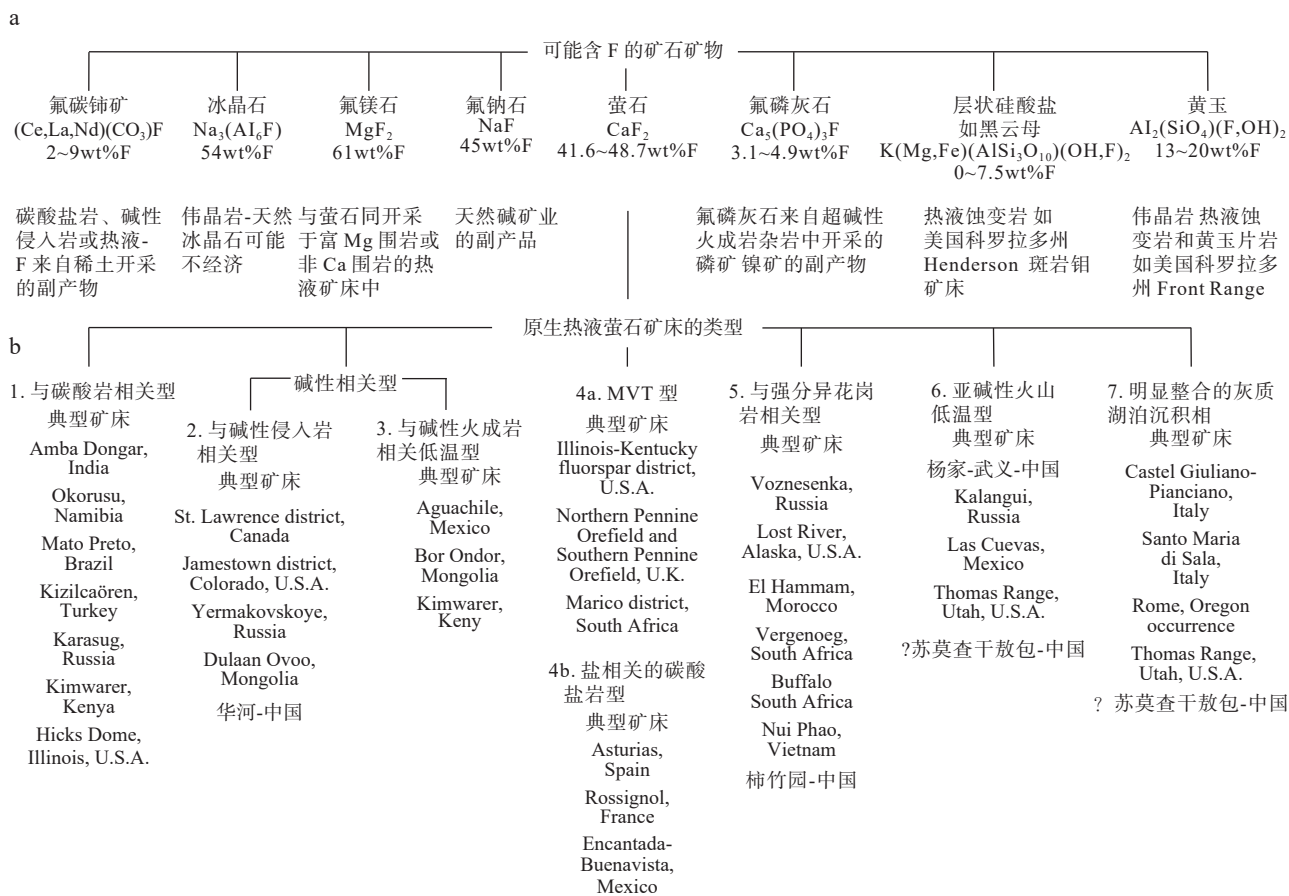


图2 中国主要萤石矿床分布图 (王吉平等, 2014)

Fig. 2 Distribution map of major fluorite deposits in China

根据成矿热液起源和主要控矿因素的差异, 中国萤石矿床可分为中-浅成热液矿床和岩浆热液矿床两大类。综合考虑成因类型和工业类型可以划分为三大类, 即热液充填型、沉积改造型和共伴生型(邹灏

等, 2013; 王吉平等, 2014; 刘道荣等, 2023)(图4)。①热液充填型是主要的类型; 主要分布于浙江、福建和江西等省; 矿体受断裂带控制, 矿体的产状和形态与断裂带一致; 主要赋矿围岩为燕山期岩浆岩和火山碎



A. 含氟或可能含氟的 8 种矿物或矿物群; B. 根据构造和岩组组合对热液萤石矿床进行的简化分类

图 3 萤石矿床成因类型划分 (Hayes et al., 2017)

Fig. 3 Genetic classification of fluorite deposit

屑岩等;成矿物质主要起源于岩浆热液。②沉积改造型主要分布于内蒙古、贵州和云南省,以及浙江省西部;萤石矿体产状与地层产状一致,呈似层状产出,但同时又受到断裂的破坏和控制导致产状与形态变化较大;成矿物质主要起源于加热的地下水和热卤水。③伴生型萤石矿床的萤石品位低,但是资源量大,可综合回收利用;主要分布于内蒙古、湖南和云南等地;成矿物质主要与岩浆热液活动有关。萤石可以通过多种机制从热液中沉淀出来,其中最可能的机制为以下 4 种。①温度与压力的降低;②不同性质的流体混合;③流体不混溶或沸腾;④成矿流体与围岩的水岩反应作用(邹灏等, 2012)。

## 2 萤石矿床流体包裹体

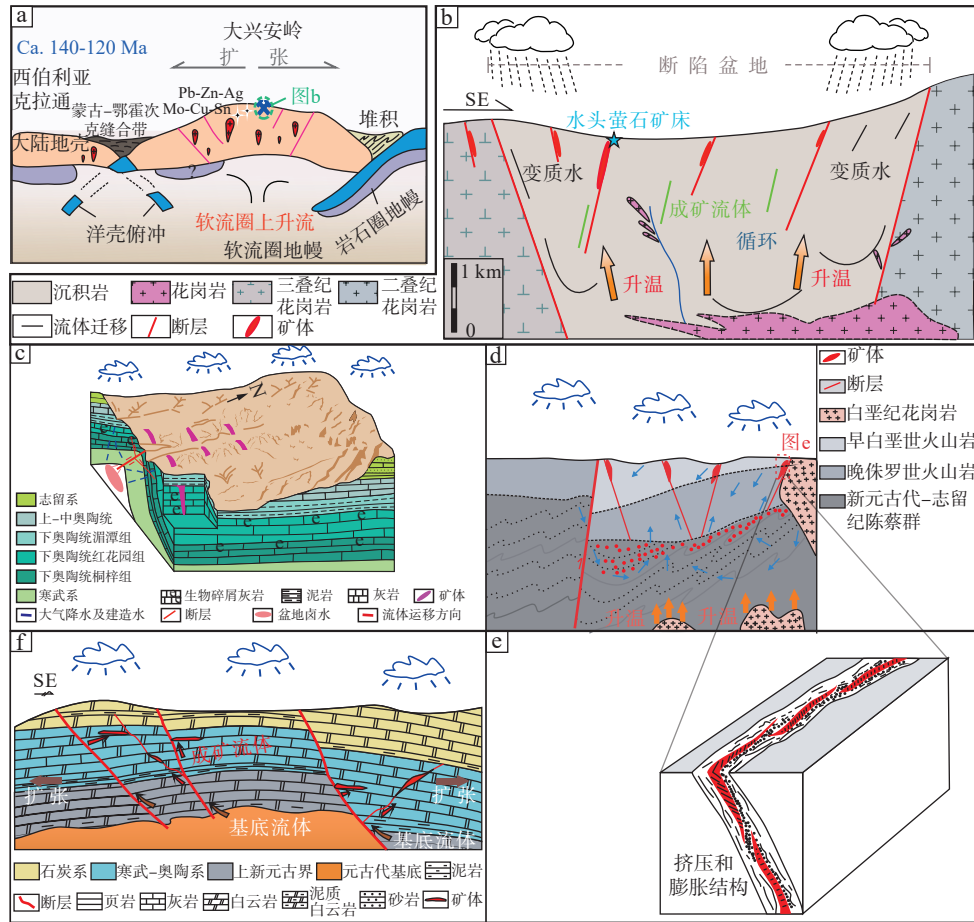
### 2.1 包裹体的特征

流体包裹体是成矿介质最直接的代表,能真实、

直接地反映出成矿过程中的物理和化学条件,是解释矿床成因的关键(李晓东等, 2022)。因此,萤石流体包裹体研究对限定萤石矿床或者共伴生有萤石的其他矿床的成因提供了有效信息(Scharrer et al., 2023)。

流体包裹体组合(FIA)代表了同一时间被捕获的一组流体包裹体。近年来,许多学者利用 FIA 法则对萤石包裹体的显微测温数据进行判定和表达(Bodnar et al., 2014; 李敏等, 2021; 刘道荣等, 2024)。李敏等(2021)采用 FIA 方法研究了重晶石-萤石矿床的流体包裹体特征,对成矿流体演化过程提出了新的认识。FIA 中不同尺寸和形状的流体包裹体均一温度的一致性可以用来表明包裹体没有明显的再平衡(倪培等, 2021)。从理论上讲,如果包裹体之后性质未被改变,则所有流体包裹体应具有相同的均一温度(Pan et al., 2019),该法则的遵守和普及是未来流体包裹体研究发展趋势(Ni et al., 2022)。

Bodnar(1993)总结出 NaCl-H<sub>2</sub>O 体系经验公式,使



a. 内蒙古赤峰地区与花岗岩岩浆热有关的萤石矿床构造背景(Pei et al., 2017); b. 内蒙古赤峰地区与花岗岩岩浆热有关的萤石矿床成因模式图(Pei et al., 2017); c. 黔东北双河与热卤水热液有关的重晶石-萤石矿床成因模式图(李敏等, 2021); d, e. 浙江骨洞坑与次火山岩热液有关的断裂控矿的萤石矿床成因模式图(Fang et al., 2020); f. 扬子板块西缘碳酸盐岩地层中似层状产出的与铅锌矿床伴生的萤石矿床(Yu et al., 2022)

图4 中国典型萤石矿床成因模式

Fig. 4 Genetic model of typical fluorite ore deposit in China

用冰点的最终融化温度计算流体包裹体的盐度。Mernagh等(1989)提出可以利用激光拉曼光谱法测定单一流体包裹体的盐度。随着这种技术的不断发展和改进,用激光拉曼光谱法测量不饱和流体包裹体中的盐度是当前包裹体研究中的主流手段。王志海等(2014)利用拉曼光谱技术对 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统的包裹体进行了可靠性测试。结果表明,这种技术可以实现对天然流体包裹体盐度的半定量分析,且精度比常规方法高。与传统的冷冻法流体包裹体体系和盐度测定相比,该方法减少了流体体系实验相图投点和相平衡经验公式的误差,这极大地提高了对包裹体盐度的测定;并且低温下不同阳离子盐水溶液具有不同的拉曼特征光谱,这可以更加准确地确定成矿

流体的体系(董会等, 2021)。对于氯盐溶液采用拉曼光谱频移参数盐度测定方法,拉曼光谱低温盐度测量精度得到了较大的改善,特别是在流体系统类型的确定方面具有独特的优点。

## 2.2 包裹体成分分析

激光拉曼光谱主要用于鉴定流体包裹体中气体和水溶液中的离子,例如 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 等和 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 等,利用拉曼光谱对单个流体包裹体进行原位无损分析测定是获取包裹体成分最有效的方法之一(Pei et al., 2017; 何佳乐等, 2022; 吴迪等, 2022)。该方法不仅比传统方法更为精确、有效,还能够克服只依靠分析群包裹体同位素来示踪古流体成因和来源的局限性及不确定性。但其缺点在于,

分析精度受到流体包裹体密度和压力等诸多因素的影响。激光显微拉曼光谱分析不再局限于原位的点分析, 二维 Mapping 技术已经成熟, 3D 扫描技术也取得了很大的进步(戴慧等, 2022)

20 世纪 90 年代初迅速发展的单个流体包裹体 LA-ICP-MS 成分分析, 是一种能够快速、原位定量测定单个流体包裹体中绝大多数主微量元素的强大分析手段(Zou et al., 2020; Scharrer et al., 2023)。相比传统包裹体群体分析, 该技术具有高空间分辨率、高灵敏度、高精密度、低检测限, 以及多元素同时检测等优点, 从问世至今已为流体包裹体研究带来了诸多革命性进展(Walter et al., 2020; 吴迪等, 2022)。流体包裹体中某些微量元素的成分往往能直接或间接反映流体源区的信息, 因而通过 LA-ICP-MS 获得流体包裹体中元素组成及变化规律, 为示踪流体来源、精细刻画成矿过程提供了关键信息(陈应华等, 2023)。LA-ICP-MS 技术不受样品制备的影响, 能够检测到元素周期表中的大部分元素, 检测元素范围很广(蒋子琦等, 2024), 该方法目前已然成为获取萤石成矿流体成分的关键技术手段。

在国际上, 单个流体包裹体定量分析的发展起步较早, 其发展速度也非常快。Shepherd 等(1995, 1998)等人最早应用 4 倍频 Nd:YAG 激光(266 nm)和人工合成包裹体的外标校正法, 对萤石流体包裹体内的含 Ba、Ca、Cu、K、Pb 等 12 种元素进行了定量分析, 其精度超过 30%。但是这种方法有很大的缺点, Günther 等(1998)和 Longerich 等(1996)分别开发了单个流体包裹体的激光逐步剥蚀法和内外标法相结合的数据修正技术, 可以在 10~50  $\mu\text{m}$  范围内测定 19 种元素, 其检测限为  $\mu\text{g/g}$ ~ $\text{ng/g}$ , 准确率为 5%~20%。李阳等(2020)详细叙述了 SILLS 软件在单个萤石流体包裹体 LA-ICP-MS 微量元素分析数据处理中的应用, 选择以 Na 作为流体成分的内标元素, 以 Ca 作为寄主矿物萤石的的内标元素对寄主矿物浓度进行计算; 同时提出以电价平衡代替质量平衡进行等效盐度计算。提高 LA-ICP-MS 分析单个萤石流体包裹体成分的准确性, 有助于解释成矿流体来源和矿床成因等问题。Zou 等(2020)应用 LA-ICP-MS 对四川郎溪重晶石-萤石矿床的单个萤石流体包裹体进行成分分析后, 提出与川东南 Ba-F 矿床相关的矿化热液来源于盆地卤水, 大气降水来源占比较少, 流体的 K 含量与其与主岩的相互作用有关。可以预见, LA-ICP-MS 成分分析技术

将会为国内流体包裹体的研究开辟一条崭新的道路, 推动大量高质量的研究成果的产生。Scharrer 等(2021)和 Scharrer 等(2023)使用激光拉曼和 LA-ICP-MS 对萤石的单个流体包裹体气体成分和元素组成进行定量分析, 揭示了流体包裹体中存在的化学不平衡现象, 更准确地了解萤石-重晶石矿脉形成过程中的流体混合和冷却过程。

### 3 萤石矿床成矿流体来源

#### 3.1 H-O 同位素

萤石不含 H 和 O 元素, 但是萤石晶体富含流体包裹体。萤石包裹体中的 H 和 O 同位素主要用来分析成矿流体的来源及性质, 这可以为含萤石的矿床成因研究提供重要信息(Cao et al., 2021)。通过萤石包裹体的 H 和 O 同位素可以判断萤石的成矿流体中水的来源。热液流体一般有大气降水、海水、岩浆水和变质水 4 种来源。Zou 等(2016)根据重庆彭水冯家重晶石-萤石矿床萤石包裹体的 H 和 O 同位素推测其成矿流体具有多源性, 以地层水为主, 但是少量的大气降水和变质水也参与了成矿作用。因此, 成矿流体中水的来源不一定是单一来源, 也可以是多种来源的混合作用。前人研究表明(曹俊臣, 1994; 朱敬宾等, 2021; Pei et al., 2022), 中国萤石矿床成矿流体的 H 和 O 同位素变化范围较为广泛,  $\delta\text{D}$  值为  $-128\text{‰}$ ~ $-41\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  值为  $-20\text{‰}$ ~ $+9\text{‰}$ 。大气降水  $\delta\text{D}$  值与所处地理位置有关(Seal et al., 1993); 两极地区的降水最贫重同位素,  $\delta\text{D}$  为较低, 具有明显的纬度效应。萤石包裹体中的  $\delta\text{D}$  值也具有纬度效应: 即随纬度的升高,  $\delta\text{D}$  逐渐降低。这是因为岩石中 H 含量很少; 热液与围岩相互作用后, 岩石对流体的  $\delta\text{D}$  值几乎不产生影响; 也就是矿物中包裹体的  $\delta\text{D}$  值主要与流体来源有关, 而围岩的影响较弱。但氧同位素纬度效应不如氢同位素那样明显, 这是因为水-岩相互作用后, 成矿流体中的  $\delta^{18}\text{O}$  值主要受赋矿围岩的  $\delta^{18}\text{O}$  含量、水岩比值以及温度等因素影响, 不再具有原来大气降水的那种纬度或高度效应。纬度效应的出现反映萤石的主要成矿流体来源于大气降水(张寿庭等, 2014; Pei et al., 2022)。

#### 3.2 微量和稀土元素

由于稀土元素(REE)与 Ca 的离子半径相近, 稀土元素常进入萤石晶格中, 导致萤石中富含 REE、Y、Sr、Ba、W、Mo、Th 和 U 等微量元素(曹华文等,

2014)。因此热液矿床中萤石的微量元素组成被用来确定流体的来源(如岩浆与地层水),评估沉积机制,开发新的成矿模型,并对单个矿床及其所在地区的找矿潜力作出推断(Möller et al., 1976; Bau et al., 1995; Möller et al., 1998; Bau et al., 2003; 刘道荣等, 2023)。稀土元素研究成为描述包括萤石矿化在内的各种地质环境中地球化学过程的良好指标,对各种萤石矿床中的成矿流体进行 REE 评估,通过所涉及的各种地质和地球化学过程深入了解流体的演变,也作为一种强大的地球化学手段被广泛使用。董文超等(2020)对河南嵩县车村萤石矿床开展研究,其 Y/Ho-La/Ho 图解显示出萤石的活化再结晶运移的特征,表明成矿过程中外源物质加入和成分交换,即成矿流体对围岩发生了水岩反应的混染作用,这证明 REE 对成矿流体的地球化学行为及演化有一定的示踪作用。郭宇等(2023)和陈登等(2023)对贵州地区的萤石开展了稀土元素分析,认为萤石成矿作用与沉积岩关系密切。在国内许多萤石矿床及有萤石伴生矿床(稀土矿床、密西西比河型铅锌矿床、钨锡矿床、金锑矿床等)研究中,利用萤石矿物 REE 配分模式作为指示成矿流体的重要手段,如许成等(2001)研究了四川牦牛坪稀土矿床中萤石的 REE 配分模式,认为成矿流体主要来源于碳酸岩的岩浆演化分异出的富集轻稀土元素(LREE)的热液流体;吴越等(2013)研究了四川跑马铅锌矿床中伴生的萤石的 REE 地球化学特征,认为其成矿流体来源于地层中封存的古海水。

随着技术的发展,萤石原位微量稀土元素含量分析取得长足的发展。许若潮等(2022)使用 LA-ICP-MS 对湖南界牌岭锡多金属矿床的萤石进行原位微量元素分析,结果表明萤石分为 3 个期次发育,并且其成矿活动与锡多金属矿床相同,均与晚白垩世的岩浆活动有关。Li 等(2023)对川西木落寨稀土矿床中的萤石开展了详细的阴极发光显微特征分析,并对不同阶段的多期萤石开展了原位的微量稀土元素测试,揭示了不同阶段和不同成分的流体在萤石晶体中的记录。Hintzen 等(2023)对德国 Black Forest 南部地区的不同颜色的萤石条带开展原位的成分分析,得出不同流体活动阶段的稀土元素特征,揭示了多阶段萤石矿化的地质形成过程。Duan 等(2022)对内蒙古五间房萤石矿床开展了详细的研究,使用 LA-ICP-MS 技术对不同阶段的萤石进行原位微量元素分析,研究结果强调由于在成矿过程中热液的交代作用,萤石一般具有

复杂的地质生长历史。因此,原位显微分析对于获得有关热液演化的有效和准确约束是至关重要的,对萤石单矿物的整个样品的化学分析结果所做出的大多数解释都应持谨慎态度。这些研究都表明萤石具有多期多阶段形成的特征,LA-ICP-MS 原位成分分析技术比萤石单矿物成分分析能够更加准确地获得萤石成矿流体各个阶段的信息。

## 4 萤石矿床成矿物质来源

萤石的钙元素通常是由热液流体对围岩的水岩反应淋滤萃取而来的(Ruiz et al., 1980; Ruiz et al., 1985)。但在全球范围内萤石矿床中氟的来源尚不清楚,有学者认为是中、酸性岩浆活动产生的岩浆热液从地下深处携带来的,多以 F 络合物的形式运移(Richardson et al., 1979; Richardson et al., 1988),也可能以溶解的  $\text{CaF}_2$  存在于热液中(曹俊臣, 1985)。目前一般利用 Sr 和 Ca 同位素来研究 Ca 的来源,但是氟的来源缺乏比较好的分析手段。

### 4.1 锶同位素

Sr 的地球化学性质与 Ca 相似,它可以作为萤石中钙的示踪剂,萤石晶格中 Ca 的位置能有限地容纳 Sr 而不接受 Rb(Sallet et al., 2000; 赵辛敏等, 2023),这导致萤石相对富 Sr 而贫 Rb。由于萤石结晶后 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 组成不受 Rb 衰变的影响,所以能较好的通过 Sr 同位素组成来示踪成矿流体的来源。即萤石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 实测值可代表矿物结晶时流体的同位素组成特征。通过 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{初始值}}$ 与潜在源区或储库的锶同位素值比较,从而推测萤石矿床中钙的主要来源。例如,Zhao 等(2020)对东秦岭成矿带豫西合峪马丢萤石矿床物质来源进行探讨,马丢萤石存在四个潜在锶源,即合裕花岗岩、太华群变质岩、熊耳群火山岩和官道口群、栾川群沉积岩。通过将萤石的初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值与四个潜在锶源的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值相比较,表明其与合裕花岗岩锶同位素标准比值较为接近,且明显低于矿区内的变质岩、火山岩和沉积岩的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{初始值}}$ ,判断合裕花岗岩可能是萤石的主要钙源。此外,如果萤石含有较高的 Nd 和 Pb,也可以利用萤石的 Nd-Pb 同位素示踪其成矿物质来源,如秦岭土门钼萤石矿床(Deng et al., 2015)。

### 4.2 钙同位素

Ca 同位素也可直接示踪萤石的物质来源,而且

$^{44/40}\text{Ca}$  值直接示踪钙的来源比间接的 Sr 同位素示踪方法更具优势。Gigoux 等(2015)应用钙同位素和锶同位素示踪剂相结合的方法对法国中部勃艮第地区的层控萤石矿床的物质来源进行示踪,萤石的  $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{sw}}$  值 ( $-0.1\text{‰}\sim+0.2\text{‰}$ ) 较低,反映其来源于具有低  $\delta^{44}\text{Ca}$  值赋围岩(碳酸盐和硅酸盐)的热液分馏过程。Banerjee 等(2019)研究了印度 Ambadongar 碳酸岩杂岩体地区萤石的 Sr 和 Ca 同位素组成,探讨了地壳污染、碳酸岩循环、热液蚀变和源幔矿物学等方面的影响。Ambadongar 地区的萤石具有异常高的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  ( $1.44\text{‰}$ ) 值和  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值 ( $0.710355$ ), Banerjee 等(2019)认为这反映了热液蚀变过程导致的 Ambadongar 碳酸岩杂岩体大量萤石的沉淀。过去的方法主要关注于岩石的化学成分和 Sr 同位素组成,而忽略了 Ca 同位素的研究。这篇研究提出了一种新的研究方法,结合钙同位素和 Nd、Sr 同位素,以更全面地了解岩石的成因和演化过程,为理解地球深部过程和岩石成因提供了新的视角。目前, Ca 同位素的分馏机制目前还不完全清楚,利用 Ca 同位素示踪成矿物质来源还需要进行大量研究工作。因此,应通过分析不同地质背景下的更多萤石矿床的 Ca 和 Sr 同位素组成,以及通过流体-萤石结晶的实验分馏模型来研究这些过程。

## 5 萤石矿床成矿年代学

### 5.1 裂变径迹法

裂变径迹法是根据矿物中 Th 和 U 放射性同位素自发裂变的衰变引起晶格损伤径迹计时的一种方法。传统的裂变径迹定年主要采用外探测器法,挑选过的矿物颗粒制片后、抛光、蚀刻,然后在上面积加低 U 含量的云母片做外探测器,送往热堆辐照,后蚀刻外探测器;统计矿物颗粒和外探测器上的径迹数量和密度,然后根据自发径迹密度和诱发径迹密度,计算矿物的裂变径迹的表观年龄(杨莉等, 2022)。除了通常用于裂变迹测年的矿物(磷灰石、锆石和榍石)之外,萤石也被证明可以用这种方法测年(李长江等, 1989)。萤石的退火温度比磷灰石更低,萤石在  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,将在 100 万年内失去所有的裂变迹,而磷灰石在  $135\text{ }^{\circ}\text{C}$  下 100 万年内才会失去所有迹。萤石的裂变径迹密度随蚀刻时间和退火温度的变化,使得根据其固有裂变径迹时钟的古等温线对矿物的退火数据进行全面的地球物理解释成为可能(Koul et al., 1988)。陈怀

录等(1987)对马衔山萤石矿床利用裂变径迹法获得定年数据,结合地质特征分析,认为马衔山萤石矿的裂变径迹年龄为  $183.9\sim 227.8\text{ Ma}$ 。用所得裂变径迹年龄值同围岩已知裂变径迹和同位素年龄进行比较,从而得出从矿源层形成直到改造成矿所经历的时间。李长江等(1989)利用萤石的裂变径迹法与 K-Ar 等时线相结合,成功对浙江省的萤石矿床的成矿时代进行确定。Gronlie 等(1990)用裂变径迹法测定了沿着特隆赫姆斯峡湾内部沿海地区的两个主要断层中发生的萤石矿化年龄( $57.4\pm 31.6\text{ Ma}$  和  $64.8\pm 22.6\text{ Ma}$ )。Gronlie 等(1990)认为萤石的裂变径迹测年(封闭温度约为  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),为最近一次的热液活动提供了最小年龄,即晚白垩世/早第三纪。由于萤石的退火温度低,不可能是萤石矿床的结晶年龄,属于冷却年龄。萤石裂变径迹法在测试过程中,真裂变径迹和假蚀刻坑难以区分(李长江等, 1989);萤石中的裂变径迹与晶体缺陷和微小流体包裹体难以区分(Pi et al., 2005)。裂变径迹年龄的地质解释比较复杂,有时甚至要做一定的校正实验;采用显微镜统计径迹密度。目前,虽然已有高度自动化的测试仪器,但也需要耗费大量的时间来进行人工观测。

### 5.2 (U-Th)/He 热年代学

(U-Th)/He 热年代学是基于测量 U 和 Th 衰变产生的放射性  $^4\text{He}$  的积累。子体 He 被保留下来,直到矿物被加热到其结构发生变化并允许 He 逃逸的温度。虽然磷灰石是(U-Th)/He 热年代学研究中最常用的矿物(Bedoya et al., 2024),但其他矿物也经常使用或正在研究中(如铁氧化物、金红石)(Farley, 2002)。近年来,(U-Th)/He 热年代学的测试方法得到了很大的改进和提升。萤石(U-Th)/He 热力学可用于约束热液矿床的时间-温度历史,特别是在其他适当矿物(如磷灰石和锆石)无法使用的情况下(Silva et al., 2018)。

Evans 等(2005)首次报道了有关使用萤石(U-Th)/He 热年代学技术对美国内达州 Yuuca 山脉凝灰岩中次生热液萤石进行定年的研究成果,试图约束古热液流体途径该地点的温度和时间,萤石的结晶时间( $9.7\pm 0.15\text{ Ma}$ )低于磷灰岩的 Ar-Ar 年龄( $12.8\text{ Ma}$ )。Pi 等(2005)将该方法作为地质年代计应用于墨西哥塔斯科矿区 La Azul 萤石成矿事件,10 个富含 U 样品的萤石年龄值为  $30\sim 33\text{ Ma}$ (平均为  $32\pm 2\text{ Ma}$ ),与绢云母的 K-Ar 年龄一致。这一年龄范围被解释为萤石结晶的时间,但受到了一些研究者的质疑。Tritlla 等



(2006)认为 La Azul 萤石的(U-Th)/He 年龄代表萤石成矿后期的流纹岩的热液重置。Wolff 等(2015, 2016)开发和验证了萤石(U-Th-Sm)/He 作为一种新的地质热计时仪,可以应用于测定热液矿化时间以及随后可能的低温热事件和抬升剥蚀过程。该方法在巴西的 Tanguá 碱性侵入岩中的萤石矿床(Silva et al., 2018)、伊朗中部的碳酸盐岩中的 Komsheche 萤石矿床(Alaminia et al., 2021)、伊朗北部碳酸盐岩中的 Mazandaran 萤石矿床(Shafiei Bafti et al., 2021)都进行了较好的应用示范。这些研究表明,萤石(U-Th)/He 具有成为测定萤石矿床的成矿和剥露时间的双重用途。

### 5.3 Sm-Nd 等时线定年

由于 Sm 和 Nd 的化学性质非常接近, $^{147}\text{Sm}$  的衰变形成的子体 $^{143}\text{Nd}$  易于保留在萤石矿物晶格中,因此 Sm-Nd 同位素系统易于封闭,抵御风化、蚀变作用的能力强,Sm-Nd 同位素体系是一种潜在的、有效的定年手段。目前,萤石是热液矿床中利用 Sm-Nd 同位素定年较为广泛的含 Ca 矿物之一,如应用于锡钨矿、铅锌矿、萤石-重晶石矿、锑矿和铍矿床等。Chesley 等(1991)利用萤石中的 Sm-Nd 同位素直接测定英格兰西南部与花岗岩有关的锡矿化年龄。Halliday 等(1990)和 Chesley 等(1994)利用萤石的 Sm-Nd 年龄和 Sr-Nd 同位素来约束 Pennine 北部和 Illinois 南部的密西西比河谷型矿床的时代和成因。Galindo 等(1994)对西班牙中央山脉海西期花岗岩中 Sierra del Guadarrama 的萤石和重晶石脉(+硫化物)开展了萤石的 Sm-Nd 测年(145±18 Ma),这一年龄与该地区的热液活动年龄(156~152 Ma)基本一致;这证实晚侏罗世存在一次重要的热液事件,可能与北大西洋张开时的伸展性裂谷活动有关。之后,萤石 Sm-Nd 等时线定年越来越多被成功应用到萤石矿床(Ronchi et al., 1993; Munoz et al., 2005; Pei et al., 2017)、萤石-重晶石矿床(Zou et al., 2017)、钨锡矿床(Liu et al., 2020)、铅锌矿床(Yu et al., 2022)、金锑矿床(彭建堂等, 2003; Xu et al., 2015)和铀矿床(Chernyshev et al., 2017)的成矿时代研究中,这证明萤石 Sm-Nd 定年具有较高可靠性。

### 5.4 原位 U-Pb 和 Lu-Hf 年代学

国内暂时还没有利用该方法对萤石 LA-ICP-MS 进行 U-Pb 定年的研究发表,但近期国外已有少量的 LA-ICP-MS 萤石 U-Pb 年代学的文献报道,证明了应用该方法对萤石定年的可行性(Lenoir et al., 2021; Pic-

cione et al., 2019)。Piccione 等(2019)首次报道了 LA-ICP-MS 萤石 U-Pb 年代学工作,对德克萨斯州西部岩浆岩区的稀土矿床进行了研究。萤石的年代学(6.2~3.2 Ma)结合矿物稀土元素配分模式,确定至少存在两期流体活动与稀土元素的活化迁移密切相关。通过对矿物组成和化学成分的分析,揭示了流体的演化过程,为研究流体与稀土元素的相互作用提供了新的视角。Lenoir 等(2021)对法国 Pierre-Perthuis 地区世界级碳酸盐岩层控萤石-重晶石矿床进行了研究,主要讨论了 U 和 Pb 在萤石微米尺度厚的生长带中的空间分布特征;U 在萤石中的赋存状态;U 和 Pb 是否可以有效的保存在萤石中;能否利用萤石 U-Pb 年代学来获得流体流动的年代学信息。结果表明,在萤石的生长边具有较高的 U 含量,并与 Sr、Y、Fe 和 Zr 等类质同相元素具有正相关性,表明既没有发生固态扩散,也没有发生溶解-重结晶。基于此,Lenoir 等(2021)采用 LA-ICP-MS 对矿区 4 种不同的萤石晶体进行了 U-Pb 年代学测定,在误差范围内获得了相同的 U-Pb 年龄,研究结果表明萤石 LA-ICP-MS U-Pb 年代学对确定不同生长阶段晶体具有重大的潜力。近期,Glorie 等(2023)首次对南澳大利亚奥林匹克 Cu-Au 成矿省的萤石开展了原位的 LA-ICP-MS/MS Lu-Hf 年代学研究,Torrens Dam 远景区的萤石 Lu-Hf 年龄(1588±19 Ma)与附近奥林匹克大坝氧化铁铜金(IOCG)角砾岩杂岩体的形成时间一致。上覆的新元古代岩脉年龄(502±14 Ma)表明铜硫化物的再活化与 Delamerian 造山运动之间存在时间联系。此外,成功测出 Pilbara 二长花岗岩岩浆萤石 Lu-Hf 年龄(2866±12 Ma)与同一样品的石榴石 Lu-Hf 年龄相一致(2850±12 Ma)。

## 6 萤石矿床成因的研究展望

随着科技的进步,越来越多的高分辨率高精度的测试分析方法应用于萤石矿床的研究之中,比如 FIA 法则、Ca 同位素示踪、LA-ICP-MS 原位测试分析方法和技术。这些研究方法在成矿流体、物质来源、成矿年代学和矿床成因等方面应用广泛,解决了萤石作为主要矿物或脉石矿物的各类矿床的若干成因问题。萤石是一种富含 F 的流体中沉淀出来常见的热液矿物,这种富 F 流体具有运输金属和稀土元素(REEs)的特殊能力。因此,萤石研究对于理解含 F 热液系统金属成矿过程也具有非常重要的意义。

目前,尚有大量萤石矿床由于缺乏适合精确测定成矿年代的矿物和同位素体系,长期未得到精确测定。如果能够开发出稳定和可靠的萤石 Lu-Hf、U-Pb、Sm-Nd、(U-Th)/He 和裂变径迹年代学方法,这将极大地促进萤石矿床成因的研究,也将极大地推动萤石矿床剥蚀抬升的研究并服务于找矿勘查(Siebel et al., 2010)。

萤石的裂变径迹和(U-Th)/He 年代测定往往会得到低温(50~170 °C)冷却年龄(Wolff et al., 2016),这些低温年龄不一定与萤石沉淀的时间有关(Siebel et al., 2010)。近期发表的萤石 Pb-Pb 和 U-Pb 测年可以获得可靠的萤石结晶年龄(Piccione et al., 2019; Lenoir et al., 2021)。然而,这个方法需要萤石具有高 U 和低普通 Pb 含量。此外, Pb 在萤石中的扩散知之甚少,萤石结晶后的 U-Pb 同位素体系会产生分馏(Bau et al., 2003),这也会降低萤石的 U-Pb 和 Pb-Pb 体系定年的可靠性。不过多个矿床的研究表明,萤石的(U-Th)/He 年龄与磷灰石和锆石(U-Th)/He 年代学、磷灰石裂变径迹法年龄具有总体一致性,证实了萤石(U-Th)/He 年代学在造山带矿床形成和剥蚀抬升中的实用性,可用于确定成矿和发生剥露事件的年代(Alaminia et al., 2021; Shafiei Bafiti et al., 2021)。但当前存在萤石(U-Th)/He 实验流程复杂、测试周期长、测试成本高以及测试精度等技术方面的问题,以及应用场景和研究资料有限导致该方法尚处于探索和发展阶段。任何定年的方法都应该与地质背景、其他定年手段进行有机结合,由此才有可能获得最接近真实的矿床形成年龄(邹灏等, 2016; 何俊等, 2024)。

萤石是热液矿床 Sm-Nd 同位素定年中应用较为广泛的含钙矿物,研究所涉及的矿种包括锡矿、钨矿、密西西比河型铅锌矿、萤石-重晶石矿、铋矿等。整体上,国内外学者们通过长时间大量的研究结果证明,萤石 Sm-Nd 等时线法是一种可靠性高、稳定性好、经得起验证的成矿年代学方法。尽管成功应用萤石 Sm-Nd 定年成功的案例较多,但是 Nagler 等(1995)认为主要的局限性包括年轻矿物中 Sm-Nd 同位素的精度较差,许多矿床中 Sm/Nd 比率的变化范围有限以及存在初始同位素的异质性。Barker 等(2009)认为,由于不完全平衡或混合过程, Nd 同位素系统可能存在多样性,无法利用 Sm-Nd 等时线确定年龄。Sm-Nd 年龄测试需要整个萤石颗粒溶解,获得等时线。由于萤石颗粒中存在丰富的包裹体,这也将降低萤石的 Sm-Nd

定年的可靠性(Barker et al., 2009)。不过,大部分含萤石的矿床中,还有另一种常见的含 Ca 矿物——方解石。同期方解石和萤石的 Sm-Nd 同位素相结合(Xu et al., 2015),可以大大提高萤石 Sm-Nd 定年的成功率。此外,萤石的 Sm-Nd 同位素测试计算出的<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 初始值对成矿流体和物质来源也具有较强的示踪作用,尤其是结合 Sr-Pb-Ca 等同位素(Kinnaid et al., 2004; Barker et al., 2009; Rosa et al., 2016)。

萤石 LA-ICP-MS U-Pb 测年并结合原位的 LA-ICP-MS 微量稀土元素分析在揭示萤石成矿流体活动时间和伴生矿床形成时代及成矿流体物质组成方面具有巨大的潜力。由于萤石在大部分热液成因的矿床中都存在(Dill, 2010),因此萤石 U-Pb 定年技术的开发对矿床成因研究具有重要意义。

Ca 同位素目前在萤石矿床中研究程度较低(向蜜等, 2021), Sr-Nd 同位素研究较为广泛,可以预见如果 Sr-Nd 和 Ca 同位素的协同研究(Banerjee et al., 2019),将会极大的促进对萤石成矿物质来源的示踪过程。将各种分析手段紧密联系起来,朝着高分辨率、高灵敏度、高精密度、低检测限、高效率、定性到半定量-定量化或定量化方向发展。如何进一步提高测试精度,降低测试下限,围绕萤石这种各类矿床广泛存在的矿物相去建设所谓“普适性”的精确测试手段(如示踪成矿流体、厘定成矿时代等),以期帮助各类矿床开展研究工作或解决问题,也是促进萤石矿床研究进一步发展至关重要的一环。这不仅是萤石矿单个矿种研究的发展趋势,也是整个矿床学研究的大趋势。但是,在萤石研究中许多方面仍处于待解决状态。比如激光拉曼测试盐度的稳定性;萤石物质来源中氟的来源并不清晰; Ca 同位素的示踪方法及 LA-ICP-MS 萤石 U-Pb 年定年技术都仍需要进行大量更加细致的研究工作。

## 参考文献(References):

- 曹华文,张寿庭,高永璋,等. 内蒙古林西萤石矿床稀土元素地球化学特征及其指示意义[J]. 地球化学, 2014, 43(2): 131-140.
- CAO Huawen, ZHANG Shouting, GAO Yongzhang, et al. REE geochemistry of fluorite from Linxi fluorite deposit and its geological implications, Inner Mongolia Autonomous Region[J]. Geochimica, 2014, 43(2): 131-140.
- 曹华文,张伟,裴秋明,等. 滇西小龙河、来利山锡矿床的萤石、

- 方解石微量元素地球化学特征[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2016, 35(5): 925-935.
- CAO Huawen, ZHANG Wei, PEI Qiuming, et al. Trace Element Geochemistry of Fluorite And Calcite from the Xiaolonghe Tin Deposits and Lailishan Tin Deposits in Western Yunnan, China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2016, 35(5): 925-935.
- 曹俊臣. 初论中国层控萤石矿床分类及某些地球化学特征[J]. *地质与勘探*, 1985(7): 8-14.
- 曹俊臣. 热液脉型萤石矿床萤石气液包裹体氢、氧同位素特征[J]. *地质与勘探*, 1994, 30(4): 28-29.
- 陈登, 刘志臣, 汤子程, 等. 贵州务川涪洋地区萤石矿床稀土元素地球化学特征[J]. *矿物学报*, 2023, 43(6): 861-872.
- CHEN Deng, LIU Zhichen, TANG Zicheng, et al. Geochemical characteristics of rare earth elements of samples in some fluorite deposits in the Fuyang area, Wuchuan, Guizhou, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2023, 43(6): 861-872.
- 陈怀录, 张良旭, 吕鸿图. 马街山萤石矿床萤石裂变径迹年龄的测定及成矿时代探讨[J]. *科学通报*, 1987(14): 1087-1090.
- 陈军元, 刘艳飞, 颜玲亚, 等. 石墨、萤石等战略非金属矿产发展趋势研究[J]. *地球学报*, 2021, 42(2): 287-296.
- CHEN Junyuan, LIU Yanfei, YAN Lingya, et al. Research on Development Trend of Strategic Nonmetallic Minerals such as Graphite and Fluorite[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2021, 42(2): 287-296.
- 陈应华, 蓝廷广, 唐燕文, 等. 闪锌矿中单个流体包裹体成分 LA-ICP-MS 分析及其指示意义: 以南岭新田岭钨矿床为例[J]. *矿床地质*, 2023, 42(5): 859-876.
- CHEN YingHua, LAN TingGuang, TANG YanWen, et al. LA-ICP-MS analysis of single fluid inclusions in sphalerite and its implications: A case study from Xintianling tungsten deposit in Nanling region, South China[J]. *Mineral Deposits*, 2023, 42(5): 859-876.
- 戴慧, 黄文清, 曹素巧, 等. 激光拉曼光谱在包裹体研究中的应用[J]. *宝石和宝石学杂志(中英文)*, 2022, 24(5): 146-154.
- DAI Hui, HUANG Wenqing, CAO Suqiao, et al. Application of Laser Raman Spectroscopy in the Study of Inclusion[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 2022, 24(5): 146-154.
- 董会, 曹佰迪, 董敏, 等. 天然流体包裹体均一状态下拉曼光谱研究[J]. *西北地质*, 2021, 54(4): 274-279.
- DONG Hui, CAO Baidi, DONG Min, et al. Study on the Raman Spectra of Natural Fluid Inclusions Under Uniform State[J]. *Northwestern Geology*, 2021, 54(4): 274-279.
- 董文超, 庞绪成, 司媛媛, 等. 河南嵩县车村萤石矿床稀土元素特征及地质意义[J]. *中国稀土学报*, 2020, 38(5): 706-714.
- DONG Wenchao, PANG Xucheng, SI Yuanyuan, et al. REE Geological Characteristics of Checun Fluorite Deposit in Song County, Henan Province[J]. *Journal of The Chinese Society of Rare Earths*, 2020, 38(5): 706-714.
- 方贵聪, 王登红, 陈毓川, 等. 南岭萤石矿床成矿规律及成因[J]. *地质学报*, 2020, 94(1): 140-178.
- FANG Guicong, WANG Denghong, CHEN Yuchuan, et al. Metallogenic Regularities and genesis of the fluorite deposits in Nanling region[J]. *Acta Geological Sinica*, 2020, 94(1): 140-178.
- 方乙, 张寿庭, 邹灏, 等. 浅覆盖区萤石矿综合勘查方法研究——以内蒙古林西赛波罗沟门萤石矿为例[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2014, 41(1): 94-101.
- FANG Yi, ZHANG Shouting, ZOU Hao, et al. Comprehensive exploration method for fluorite deposits in grasslands covered area: A case study of the Saiboluogoumen fluorite deposit in Linxi, Inner Mongolia, China[J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology edition)*, 2014, 41(1): 94-101.
- 郭宇, 陈登, 汤子程, 等. 黔东北地区金亮萤石矿床稀土元素地球化学特征与成矿物质来源[J]. *矿物学报*, 2023, 43(6): 873-881.
- GUO Yu, CHEN Deng, TANG Zicheng, et al. Geochemical characteristics of rare earth elements and the source of ore-forming materials in the Jinliang fluorite deposit in the northeastern Guizhou[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2023, 43(6): 873-881.
- 何佳乐, 潘忠习, 杜谷. 激光拉曼光谱技术在地矿领域的应用与研究进展[J]. *中国地质调查*, 2022, 9(5): 111-119.
- HE Jiale, PAN Zhongxi, DU Gu. Application and research progress of Laser Raman spectroscopy in geology and mineral resources[J]. *Geological Survey of China*, 2022, 9(5): 111-119.
- 何俊, 齐泽秋, 李为用, 等. 单种矿物单颗粒 Rb-Sr 同位素等时线定年的成矿年代学应用前景[J]. *华东地质*, 2024, 45(1): 16-25.
- HE Jun, QI Zeqiu, LI Weiyong, et al. Application prospect of the single-grain mineral Rb-Sr isotopic isochron dating in metallogenic geochronology[J]. *East China Geology*, 2024, 45(1): 16-25.
- 蒋子琦, 蓝廷广, 郭海浩, 等. 适用于单个流体包裹体 LA-ICP-MS 分析的多元素流体包裹体标样合成及飞秒激光分析方法的建立[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2024: <https://doi.org/10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.109>.
- JIANG Ziqi, LAN Tingguang, GUO Haihao, et al. Synthesis of multi-element fluid inclusion standards suitable for the LA-ICP-MS analysis and establishment of the femtosecond laser analytical method[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2024: <https://doi.org/10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.109>.
- 李敬, 张寿庭, 商朋强, 等. 萤石资源现状及战略性价值分析[J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(6): 62-68.
- LI Jing, ZHANG Shouting, SHANG Pengqiang, et al. Present Situation and Analysis of Strategic Value of Fluorite Resource[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(6):

- 62-68.
- 李敏, 邹灏, 陈海锋, 等. 黔东北双河重晶石-萤石矿床流体包裹体组合研究及成因[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2021, 40(4): 858-870.
- LI Min, ZOU Hao, CHEN Haifeng, et al. Study on Fluid Inclusion Assemblages (FIA) and Origin of the Shuanghe Barite-fluorite Deposit in the Northeastern Guizhou[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2021, 40(4): 858-870.
- 李晓东, 张艳, 韩润生, 等. 流体包裹体研究进展及其在矿床学中的应用[J]. 地质论评, 2022, 68(6): 2305-2318.
- LI Xiaodong, ZHANG Yan, HAN Runsheng, et al. Research progress of fluid inclusions and its application in ore deposit[J]. Geological Review, 2022, 68(6): 2305-2318.
- 李阳, 邹灏, 刘行, 等. SILLS 软件在单个萤石流体包裹体 LA-ICP-MS 微量元素分析数据处理中的应用[J]. 岩矿测试, 2020, 39(2): 300-310.
- LI Yang, ZOU Hao, LIU Hang, et al. Application of SILLS Software in Data Processing of Single Fluorite Fluid Inclusion LA-ICP-MS Trace Element Analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(2): 300-310.
- 李育彪, 杨旭. 我国萤石资源及选矿技术进展[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(2): 49-58.
- LI Yubiao, YANG Xu. Overview of Fluorite Resources and Processing Technology in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 49-58.
- 李长江, 蒋叙良. 浙江萤石矿床的裂变迹年龄测定及有关问题讨论[J]. 地球化学, 1989, 18(2): 181-188.
- LI Cangjiang, JIANG Xuliang. FISSION-TRACK DATING OF FLUORITE DEPOSITS IN ZHEJIANG PROVINCE AND SOME RELATED PROBLEMS[J]. *Geochimica*, 1989, 18(2): 181-188.
- 刘道荣, 商朋强. 中国萤石矿床分类及稀土元素地球化学特征[J]. 地质与勘探, 2023, 59(2): 211-222.
- LIU Daorong, SHANG Pengqiang. Classification and REE geochemical characteristics of fluorite deposits in China[J]. Geology and Exploration, 2023, 59(2): 211-222.
- 刘道荣, 商朋强. 中国萤石矿床流体包裹体研究进展[J]. 地质科学, 2024, 59(2): 510-521.
- LIU Daorong, SHANG Pengqiang. Progress of fluid inclusion research in fluorite deposits in China[J]. *Chinese Journal of Geology*, 2024, 59(2): 510-521.
- 刘秋颖. 中国萤石资源供需形势分析及对策建议[J]. 矿产勘查, 2023, 14(10): 1798-1804.
- LIU Qiuying. Analysis of supply-demand situation of fluorite resources in China and suggestions[J]. Mineral Exploration, 2023, 14(10): 1798-1804.
- 倪培, 范宏瑞, 潘君屹, 等. 流体包裹体研究进展与展望(2011-2020)[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2021, 40(4): 802-818+1001.
- NI Pei, FAN Hongrui, PAN Junyi, et al. Progress and Prospect of Fluid Inclusion Research in the Past Decade in China (2011-2020)[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2021, 40(4): 802-818+1001.
- 裴秋明, 张寿庭, 曹华文, 等. 内蒙古林西地区小北沟萤石矿床地质特征及找矿潜力分析[J]. 桂林理工大学学报, 2016, 36(3): 426-434.
- PEI Qiuming, ZHANG Shouting, CAO Huawen, et al. Features and potential analysis of Xiaobeigou fluorite deposit in Linxi, Inner Mongolia[J]. Journal of Guilin University of Technology, 2016, 36(3): 426-434.
- 裴秋明. 大兴安岭南段萤石矿成矿规律及隐伏—半隐伏矿体预测[D]. 中国地质大学(北京), 2018.
- PEI Qiuming. A study on metallogenetic regularity and prognosis of concealed ore body in southern Great Xing'an Range, Northeastern China[D]. China University of Geosciences (Beijing), 2018.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 蒋国豪. 萤石 Sm-Nd 同位素体系对晴隆锑矿床成矿时代和物源的制约[J]. 岩石学报, 2003, 19(4): 785-791.
- PENG Jiantang, HU Ruizhong and JIANG Guohao. Samarium-Neodymium isotope system of fluorites from the Qinglong antimony deposit, Guizhou Province: Constraints on the mineralizing age and ore-forming materials' sources[J]. Acta Petrologica Sinica, 2003, 19(4): 785-791.
- 王春连, 王九一, 游超, 等. 战略性非金属矿产厘定、关键应用和供需形势研究[J]. 地球学报, 2022, 43(3): 267-278.
- WANG Chunlian, WANG Jiuyi, YOU Chao, et al. A Study on Strategic Non-metallic Mineral Definition, Key Applications, and Supply and Demand Situation[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2022, 43(3): 267-278.
- 王吉平, 商朋强, 熊先孝, 等. 中国萤石矿床分类[J]. 中国地质, 2014, 41(2): 315-325.
- WANG Jiping, SHANG Pengqiang, XIONG Xianxiao, et al. The classification of fluorite deposits in China[J]. Geology in China, 2014, 41(2): 315-325.
- 王吉平, 朱敬宾, 李敬, 等. 中国萤石矿预测评价模型与资源潜力分析[J]. 地学前缘, 2018, 25(3): 172-178.
- WANG Jiping, ZHU Jingbin, LI Jing, et al. Prediction model and resource potential assessment of fluorite deposits in China[J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25(3): 172-178.
- 王志海, 叶美芳, 董会, 等. 流体包裹体盐度低温拉曼光谱测定方法研究[J]. 岩矿测试, 2014, 33(6): 813-821.
- WANG Zhihai, YE Meifang, DONG Hui, et al. Study on Salinity Determination of Fluid Inclusions by Cryogenic Raman Spectroscopy[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(6): 813-821.
- 吴迪, 欧光习, 马剑, 等. 单个流体包裹体原位成分分析方法及其地质应用[J]. 天然气与石油, 2022, 40(4): 90-97+107.
- WU Di, OU Guangxi, MA Jian, et al. In-situ composition analytical

- method of single fluid inclusion and its geological application[J]. *Natural Gas and Oil*, 2022, 40(4): 90–97+107.
- 吴越, 张长青, 田广. 四川跑马铅锌矿萤石稀土元素地球化学特征与指示意义[J]. *矿物学报*, 2013, 33(3): 295–301.
- WU Yue, ZHANG Changqing, TIAN Guang. REE Geochemistry of Fluorite from Paoma Lead-Zinc Deposit in Sichuan Province, China and Its Geological Implications[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2013, 33(3): 295–301.
- 向蜜, 龚迎莉, 刘涛, 等. 钙同位素地球化学研究新进展及其在碳酸岩-共生硅酸盐研究中的应用[J]. *地质学报*, 2021, 95(12): 3937–3960.
- XIANG Mi, GONG Yingli, LIU Tao, et al. New advances in calcium isotope geochemistry and its application to carbonatite and associated silicate rocks[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2021, 95(12): 3937–3960.
- 许成, 黄智龙, 漆亮, 等. 四川牦牛坪稀土矿床萤石 REE 配分模式的影响因素[J]. *矿物学报*, 2001, 21(3): 557–559.
- XU Cheng, HUANG Zhilong, QI Liang, et al. Factors affecting the REE patterns of fluorites in Maoniuping ore deposit, Sichuan Province[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2001, 21(3): 557–559.
- 许若潮, 龙训荣, 刘飏, 等. 湘南界牌岭锡多金属矿床萤石 LA-ICP-MS 微量元素地球化学特征及意义[J]. *矿床地质*, 2022, 41(1): 158–173.
- XU Ruochao, LONG Xunrong, LIU Biao, et al. LA-ICP-MS trace element analysis of fluorite and implications in Jiepailing tin-polymetallic deposit from South of Hunan Province[J]. *Mineral Deposits*, 2022, 41(1): 158–173.
- 杨莉, 袁万明, 洪树炯, 等. 裂变径迹技术及其地质应用[J]. *中国地质调查*, 2022, 9(3): 104–112.
- YANG Li, YUAN Wanming, HONG Shujiong, et al. Fission track technology and its geological applications[J]. *Geological Survey of China*, 2022, 9(3): 104–112.
- 叶锡芳. 浙江萤石矿床成矿规律与成矿模式[J]. *西北地质*, 2014, 47(1): 208–220.
- YE Xifang. Mineralization and Metallogenic Model of Fluorite Deposits in the Zhejiang Area[J]. *Northwestern Geology*, 2014, 47(1): 208–220.
- 占岗乐, 吴火星. 江西南城小竺萤石矿成矿作用及找矿方向. *华东地质*, 2021, 42(3): 302–309.
- ZHAN Gangle, WU Huoxing. Mineralization and prospecting direction of Xiaozhu fluorite deposit in Nancheng, Jiangxi Province. *East China Geology*, 2021, 42(3): 302–309.
- 张生辉, 王振涛, 李永胜, 等. 中国关键矿产清单、应用与全球格局[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(5): 138–168.
- ZHANG Shenghui, WANG Zhentao, LI Yongsheng, et al. List, application and global pattern of critical minerals of China[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(5): 138–168.
- 张寿庭, 曹华文, 郑砾, 等. 内蒙古林西水头萤石矿床成矿流体特征及成矿过程[J]. *地学前缘*, 2014, 21(5): 31–40.
- ZHANG Shouting, CAO Huawen, ZHENG Luo, et al. Characteristics of ore-forming fluids and mineralization processes of the Shuitou fluorite deposit in Linxi, inner Mongolia Autonomous Region[J]. *Earth Science Frontiers*, 2014, 21(5): 31–40.
- 赵辛敏, 高永宝, 燕洲泉, 等. 阿尔金卡尔哈尔超大型萤石矿带成因: 来自年代学、稀土元素和 Sr-Nd 同位素的约束[J]. *西北地质*, 2023, 56(1): 31–47.
- ZHAO Xinmin, GAO Yongbao, YAN Zhouquan, et al. Genesis of Kalqiaer Super-large Fluorite Zone in Altyn Tagh Area: Chronology, Rare Earth Elements and Sr-Nd Isotopes Constraints[J]. *Northwestern Geology*, 2023, 56(1): 31–47.
- 中华人民共和国自然资源部. 中国矿产资源报告 2023[M]. 北京: 地质出版社. 2023.
- 朱敬宾, 王吉平, 商朋强, 等. 中国萤石矿床铷同位素、氢氧同位素地球化学特征[J]. *化工矿产地质*, 2021, 43(1): 7–16.
- ZHU Jingbin, WANG Jiping, SHANG Pengqiang, et al. Geochemical characteristics of strontium and hydrogen and oxygen isotopes in fluorite deposits in China[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 2021, 43(1): 7–16.
- 邹灏, 张寿庭, 方乙, 等. 中国萤石矿的研究现状及展望[J]. *国土资源科技管理*, 2012, 29(5): 35–42.
- ZOU Hao, ZHANG Shouting, FANG Yi, et al. Current Situation and Prospect of Fluorite Deposit Researches in China[J]. *Scientific and Technological Management of Land and Resources*, 2012, 29(5): 35–42.
- 邹灏, 徐旃章, 张寿庭, 等. 重庆彭水火石垭重晶石-萤石矿床控矿因素与成因[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2013, 40(1): 89–96.
- ZOU Hao, XU Zhanzhang, ZHANG Shouting, et al. Ore-control factors and genesis of Huoshiya barite-fluorite deposit in Pengshui, Chongqing, China[J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology edition)*, 2013, 40(1): 89–96.
- 邹灏, 张强, 包浪, 等. 浙江天台盆地地下陈萤石矿床地质特征及 ESR 年代学[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2016, 43(1): 86–94.
- ZOU Hao, ZHANG Qiang, BAO Lang, et al. Geological characteristics and ESR dating of Xiachen fluorite deposit in Tiantai basin, Zhejiang, China[J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology edition)*, 2016, 43(1): 86–94.
- Alaminia Z, Tadayon M, Griffith E M, et al. Tectonic-controlled sediment-hosted fluorite-barite deposits of the central Alpine-Himalayan segment, Komsheche, NE Isfahan, Central Iran[J]. *Chemical Geology*, 2021, 566: 120084.
- Banerjee A, Chakrabarti R. A geochemical and Nd, Sr and stable Ca isotopic study of carbonatites and associated silicate rocks from the ~65 Ma old Ambadongar carbonatite complex and the Phenai Mata igneous complex, Gujarat, India: Implications for

- crustal contamination, carbonate recycling, hydrothermal alteration and source-mantle mineralogy[J]. *Lithos*, 2019, 326–327: 572–585.
- Barker S L L, Bennett V C, Cox S F, et al. Sm-Nd, Sr, C and O isotope systematics in hydrothermal calcite-fluorite veins: Implications for fluid-rock reaction and geochronology[J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(1–2): 58–66.
- Bau M, Dulski P. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1995, 119(2): 213–223.
- Bau M, Romer R L, Luders V, et al. Tracing element sources of hydrothermal mineral deposits: REE and Y distribution and Sr-Nd-Pb isotopes in fluorite from MVT deposits in the Pennine Orefield, England[J]. *Mineralium Deposita*, 2003, 38(8): 992–1008.
- Bedoya A, Glorie S, Hand M, et al. Apatite Triple Dating (Lu-Hf, U-Pb, FT) Constrains Deformation and Cooling in the Coompana and Madura Provinces, Western Australia[J]. *Lithosphere*, 2024, 2023(14): 1–22.
- Bodnar R J. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H<sub>2</sub>O-NaCl solutions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(3): 683–684.
- Bodnar R J, Lecumberri-Sanchez P, Moncada D, et al. 13.5 - Fluid Inclusions in Hydrothermal Ore Deposits, in *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, Holland Heinrich D. , Turekian Karl K., Editors. 2014, Elsevier: Oxford. p. 119–142.
- Cao H W, Li G M, Zhang R Q, et al. Genesis of the Cuonadong tin polymetallic deposit in the Tethyan Himalaya: Evidence from geology, geochronology, fluid inclusions and multiple isotopes [J]. *Gondwana Research*, 2021, 92: 72–101.
- Chernyshev I V, Golubev V N, Aleshin A P, et al. Fluorite as an Sm-Nd geochronometer of hydrothermal processes: Dating of mineralization hosted in the Strel'tsovka uranium ore field, eastern Baikal region[J]. *Geology of Ore Deposits*, 2017, 58(6): 447–455.
- Chesley J T, Halliday A N, Kyser T K, et al. Direct dating of mississippi valley-type mineralization; use of Sm-Nd in fluorite[J]. *Economic Geology*, 1994, 89(5): 1192–1199.
- Chesley J T, Halliday A N, Scrivener R C. Samarium-Neodymium Direct Dating of Fluorite Mineralization[J]. *Science*, 1991, 252(5008): 949–951.
- Deng X H, Chen Y J, Bagas L, et al. Isotope (S-Sr-Nd-Pb) constraints on the genesis of the ca. 850Ma Tumen Mo-F deposit in the Qinling Orogen, China[J]. *Precambrian Research*, 2015, 266: 108–118.
- Dill H G. The “chessboard” classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium [J]. *Earth-Science Reviews*, 2010, 100(1–4): 1–420.
- Duan Z P, Jiang S Y, Su H M, et al. Textural features and in situ trace element analysis of fluorite from the Wujianfang fluorite deposit, Inner Mongolia (NE China): Insights into fluid metasomatism and ore-forming process[J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 147: 104982.
- Evans N J, Wilson N S F, Cline J S, et al. Fluorite (U-Th)/He thermochronology: Constraints on the low temperature history of Yucca Mountain, Nevada[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(6): 1099–1105.
- Fang Y, Zou H, Bagas L, et al. Fluorite deposits in the Zhejiang Province, southeast China: The possible role of extension during the late stages in the subduction of the Paleo-Pacific oceanic plate, as indicated by the Gudongkeng fluorite deposit[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 117: 103276.
- Farley K A. (U-Th)/He Dating: Techniques, Calibrations, and Applications[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 47(1): 819–844.
- Galindo C, Tornos F, Darbyshire D P F, et al. The age and origin of the barite-fluorite (Pb-Zn) veins of the Sierra del Guadarrama (Spanish Central System, Spain): a radiogenic (Nd, Sr) and stable isotope study[J]. *Chemical Geology*, 1994, 112(3–4): 351–364.
- Gigoux M, Négrel P, Guerrot C, et al.  $\delta^{44}\text{Ca}$  of Stratabound Fluorite Deposits in Burgundy (France): Tracing Fluid Origin and/or Fractionation Processes[J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2015, 13: 129–133.
- Glorie S, Mulder J, Hand M, et al. Laser ablation (in situ) Lu-Hf dating of magmatic fluorite and hydrothermal fluorite-bearing veins[J]. *Geoscience Frontiers*, 2023: 101629.
- Grønlie A, Harder V, Roberts D. Preliminary fission-track ages of fluorite mineralisation along fracture zones, inner Trondheimsfjord, Central Norway[J]. *Norsk geologisk tidsskrift*, 1990, 70(3): 173–178.
- Günther D, Audétat A, Frischknecht R, et al. Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation-inductively coupled plasmamass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998, 13(4): 263–270.
- Halliday A N, Shepherd T J, Dickin A P, et al. Sm-Nd evidence for the age and origin of a Mississippi Valley type or deposit[J]. *Nature*, 1990, 344(6261): 54–56.
- Hayes T S, Miller M M, Orris G J, et al. Chapter G. Fluorine, in *Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*, Schulz Klaus J. , DeYoung Jr John H. , Seal Robert R. , et al. , Editors. 2017: U. S. Geological Survey, Reston, Virginia. p. G1–G80.
- Heijlen W, Vos K, Kartalis N, et al. The formation of vein-type barite ( $\pm$  base metal, gold) deposits in northern Madagascar and its link with Mesozoic Pangean rifting[J]. *Mineralium Deposita*, 2024, 59: 255–273.

- Hintzen R, Werner W, Hauck M, et al. Multistage fluorite mineralization in the southern Black Forest, Germany: evidence from rare earth element (REE) geochemistry[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2023, 35(3): 403–426.
- Kinnaird J A, Kruger F J, Cawthorn R G. Rb-Sr and Nd-Sm isotopes in fluorite related to the granites of the Bushveld Complex[J]. *South African Journal of Geology*, 2004, 107(3): 413–430.
- Koul S L, Chadderton L T. The chemical etching of fission fragment tracks in natural fluorite[J]. *Radiation Effects*, 1988, 106(4): 319–333.
- Lenoir L, Blaise T, Chourio-Camacho D, et al. The origin of fluorite-barite mineralization at the interface between the Paris Basin and its Variscan basement: insights from fluid inclusion chemistry and isotopic (O, H, Cl) composition[J]. *Mineralium Deposita*, 2024, 59: 397–417.
- Lenoir L, Blaise T, Somogyi A, et al. Uranium incorporation in fluorite and exploration of U-Pb dating[J]. *Geochronology*, 2021, 3: 19–227.
- Li S, Zhang W, Cai J, et al. Multiple pulses of fluids involved in the formation of carbonatite-related REE deposits as revealed by fluorite[J]. *Ore Geology Reviews*, 2023, 159: 105546.
- Liu B, Wu Q-H, Li H, et al. Fault-controlled fluid evolution in the Xitian W-Sn-Pb-Zn-fluorite mineralization system (South China): Insights from fluorite texture, geochemistry and geochronology[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 116: 103233.
- Longerich H P, Jackson S E, Günther D. Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, 11(9): 899–904.
- Mernagh T P, Wilde A R. The use of the laser Raman microprobe for the determination of salinity in fluid inclusions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(4): 765–771.
- Möller P, Bau M, Dulski P, et al. REE and yttrium fractionation in fluorite and their bearing on fluorite formation[M], in Proceedings of the Ninth Quadrennial IAGOD Symposium 1998, Stuttgart: Schweizerbart. 575–592.
- Möller P, Parekh P P, Schneider H J. The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluorite genesis[J]. *Mineralium Deposita*, 1976, 11(1): 111–116.
- Munoz M, Premo W, Courjault-Rade P. Sm-Nd dating of fluorite from the worldclass Montroc fluorite deposit, southern Massif Central, France[J]. *Mineralium Deposita*, 2005, 39(8): 970–975.
- Nägler T F, Pettke T, Marshall D. Initial isotopic heterogeneity and secondary disturbance of the Sm-Nd system in fluorites and fluid inclusions: A study on mesothermal veins from the central and western Swiss Alps[J]. *Chemical Geology*, 1995, 125(3–4): 241–248.
- Ni P, Li W S, Pan J Y, et al. Fluid Processes of Wolframite-Quartz Vein Systems: Progresses and Challenges[J]. *Minerals*, 2022, 12(2): 237.
- Pan J Y, Ni P, Wang R C. Comparison of fluid processes in coexisting wolframite and quartz from a giant vein-type tungsten deposit, South China: Insights from detailed petrography and LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions[J]. *American Mineralogist*, 2019, 104(8): 1092–1116.
- Pei Q, Zhang S, Santosh M, et al. Geochronology, geochemistry, fluid inclusion and C, O and Hf isotope compositions of the Shuitou fluorite deposit, Inner Mongolia, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 83: 174–190.
- Pei Q M, Zhang S T, Hayashi K I, et al. Nature and Genesis of the Xiaobeigou Fluorite Deposit, Inner Mongolia, Northeast China: Evidence from Fluid Inclusions and Stable Isotopes[J]. *Resource Geology*, 2019, 69: 148–166.
- Pei Q M, Li C H, Zhang S T, et al. Vein-type fluorite mineralization of the Linxi district in the Great Xing'an Range, Northeast China: Insights from geochronology, mineral geochemistry, fluid inclusion and stable isotope systematics[J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 142: 104708.
- Pi T, Solé J, Taran Y. (U-Th)/He dating of fluorite: application to the La Azul fluorite deposit in the Taxco mining district, Mexico[J]. *Mineralium Deposita*, 2005, 39(8): 976–982.
- Piccione G, Rasbury E T, Elliott B A, et al. Vein fluorite U-Pb dating demonstrates post-6.2 Ma rare-earth element mobilization associated with Rio Grande rifting[J]. *Geosphere*, 2019, 15(6): 1958–1972.
- Richardson C K, Holland H D. The solubility of fluorite in hydrothermal solutions, an experimental study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43(8): 1313–1325.
- Richardson C K, Rye R O, Wasserman M D. The chemical and thermal evolution of the fluids in the Cave-in-Rock fluorite district, Illinois; stable isotope systematics at the Deardorff Mine[J]. *Economic Geology*, 1988, 83(4): 765–783.
- Ronchi L H, Touray J C, Michard A, et al. The Ribeira Fluorite District, Southern Brazil - Geological and Geochemical (REE, Sm-Nd Isotopes) Characteristics[J]. *Mineralium Deposita*, 1993, 28(4): 240–252.
- Rosa D, Schneider J, Chiaradia M. Timing and metal sources for carbonate-hosted Zn-Pb mineralization in the Franklinian Basin (North Greenland): Constraints from Rb-Sr and Pb isotopes[J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 79: 392–407.
- Ruiz J, Kesler S E, Jones L M. Strontium isotope geochemistry of fluorite mineralization associated with fluorine-rich igneous rocks from the Sierra Madre Occidental, Mexico; possible exploration significance[J]. *Economic Geology*, 1985, 80(1): 33–42.
- Ruiz J, Kesler S E, Jones L M, et al. Geology and geochemistry of

- the Las Cuevas fluorite deposit, San Luis Potosi, Mexico[J]. *Economic Geology*, 1980, 75(8): 1200–1209.
- Sallet R, Moritz R, Fontignie D. Fluorite  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and REE constraints on fluid-melt relations, crystallization time span and bulk DSr of evolved high-silica granites. Tabuleiro granites, Santa Catarina, Brazil[J]. *Chemical Geology*, 2000, 164(1): 81–92.
- Scharrer M, Fusswinkel T, Markl G. Triple-halogen (Cl-Br-I) fluid inclusion LA-ICP-MS microanalysis to unravel iodine behavior and sources during marine fluid infiltration into the basement in unconformity settings[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2023, 357: 64–76.
- Scharrer M, Reich R, Fusswinkel T, et al. Basement aquifer evolution and the formation of unconformity-related hydrothermal vein deposits: LA-ICP-MS analyses of single fluid inclusions in fluorite from SW Germany[J]. *Chemical Geology*, 2021, 575: 120260.
- Seal R R, Rye R O. Stable isotope study of fluid inclusions in fluorite from Idaho: Implications for continental climates during the Eocene[J]. *Geology*, 1993, 21(3): 219–222.
- Shafiei Bafti B, Dunkl I, Madanipour S. Timing of fluorite mineralization and exhumation events in the east Central Alborz Mountains, northern Iran: constraints from fluorite (U-Th)/He thermochronometry[J]. *Geological Magazine*, 2021, 158(9): 1600–1616.
- Shepherd T J, Chenery S R. Laser ablation ICP-MS elemental analysis of individual fluid inclusions: An evaluation study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(19): 3997–4007.
- Shepherd T J, Rankin A H, Richards J P, et al. Fluid Inclusion Techniques of Analysis, in *Techniques in Hydrothermal Ore Deposits Geology* 1998, Society of Economic Geologists. p. 125-149.
- Siebel W, Hann H, Danišik M, et al. Age constraints on faulting and fault reactivation: a multi-chronological approach[J]. *International Journal of Earth Sciences*, 2010, 99(6): 1187–1197.
- Silva D A d, Gerales M C, McMaster M, et al. (U-Th)/He ages from the fluorite mineralization of the Tanguá alkaline intrusion[J]. *Anuario do Instituto de Geociencias (Online)*, 2018, 41(2): 14–21.
- Tritlla J, Levresse G. Comments on “(U-Th)/He dating of fluorite: application to the La Azul fluorite deposit in the Taxco mining district, Mexico” by Pi et al. (*Mineralium Deposita* 39: 976–982)[J]. *Mineralium Deposita*, 2006, 41(3): 296–299.
- USGS. Mineral commodity summaries 2024[M]: U. S. Geological Survey. 2024.
- Walter B F, Jensen J L, Coutinho P, et al. Formation of hydrothermal fluorite-hematite veins by mixing of continental basement brine and redbed-derived fluid: Schwarzwald mining district, SW-Germany[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2020, 212: 106512.
- Wolff R, Dunkl I, Kempe U, et al. Variable helium diffusion characteristics in fluorite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 188: 21–34.
- Wolff R, Dunkl I, Kempe U, et al. The Age of the Latest Thermal Overprint of Tin and Polymetallic Deposits in the Erzgebirge, Germany: Constraints from Fluorite (U-Th-Sm)/He Thermochronology[J]. *Economic Geology*, 2015, 110(8): 2025–2040.
- Xu W G, Fan H R, Hu F F, et al. Geochronology of the Guilaizhuang gold deposit, Luxi Block, eastern North China Craton: Constraints from zircon U-Pb and fluorite-calcite Sm-Nd dating[J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 65: 390–399.
- Yu L M, Zou H, Santosh M, et al. The link between Paleo-Tethys subduction and regional metallogeny in the SW Yangtze Block: New evidence from the Zubu carbonate-hosted F-Pb-Zn deposit[J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 144: 104809.
- Zhao Y, Pei Q, Zhang S T, et al. Formation timing and genesis of Madiu fluorite deposit in East Qinling, China: Constraints from fluid inclusion, geochemistry, and H-O-Sr-Nd isotopes[J]. *Geological Journal*, 2020, 55(4): 2532–2549.
- Zou H, Fang Y, Zhang S T, et al. The source of Fengjia and Langxi barite-fluorite deposits in southeastern Sichuan, China: evidence from rare earth elements and S, Sr, and Sm-Nd isotopic data[J]. *Geological Journal*, 2017, 52(3): 470–488.
- Zou H, Li M, Bagas L, et al. Fluid composition and evolution of the Langxi Ba-F deposit, Yangtze Block, China: New Insight from LA-ICP-MS study of individual fluid inclusion[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 125: 103702.
- Zou H, Zhang S T, Chen A Q, et al. Hydrothermal Fluid Sources of the Fengjia Barite-fluorite Deposit in Southeast Sichuan, China: Evidence from Fluid Inclusions and Hydrogen and Oxygen Isotopes[J]. *Resource Geology*, 2016, 66(1): 24–36.
- Zou H, Li Q L, Bagas L, Wang X C, et al. A Neoproterozoic low- $\delta^{18}\text{O}$  magmatic ring around South China: Implications for configuration and breakup of Rodinia supercontinent[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 575: 117196. .